

УДК 666.597

## ВЛИЯНИЕ ВИДА И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЦВЕТ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ФАРФОРА

Е.А. Кулинич, Т.А. Хабас, О.О. Николаева

Томский политехнический университет

E-mail: kulinich@tpu.ru

*Получен стеклокерамический материал, который может быть использован в стоматологии для изготовления дентинового слоя многослойного покрытия зубной коронки. Для окрашивания материала использованы добавки соединений Tb и Ce, а также комплексная добавка, представляющая собой смесь оксидов Ce, Nd и La. Показано, что добавка оксида Tb придаёт материалу окраску только в комплексе с оксидом Ce. Установлено, что с повышением содержания добавок оксидов редкоземельных элементов в составе образцов наблюдается увеличение интенсивности окраски спеченного материала. Длина волны отраженного света исследуемых образцов лежит в пределах 600...650 нм, что соответствует желто-оранжевой и оранжево-красной областям спектра.*

### Ключевые слова:

Биокерамика, керамика стоматологическая, имплантаты, стандартная цветовая шкала, оксиды редкоземельных элементов.

Физические свойства естественного зуба: цвет, блеск, прозрачность — обусловлены естественной окраской, непрозрачностью дентина, способностью эмали поглощать, преломлять и отражать лучи света. Знания этих параметров послужили основой разработки стандартных шкал естественных оттенков эмали — Vita, Chromascop и др. [1]. Цвет живого зуба может варьироваться от молочно-белого до голубоватого или желтоватого. Темнее бывает пришеечная область, наиболее светлая и прозрачная эмаль — ближе к режущему краю. Набор стандартных оттенков не всегда позволяет воспроизвести цвет естественных зубов. Часто имеются индивидуальные особенности, которые невозможно воспроизвести, используя только массы грунта, дентина и эмали. Для того, чтобы добиться как можно лучших эстетических результатов восстановительного лечения, необходимо иметь широкую палитру керамических масс серого, коричневого, белого, желтоватого цветов различной интенсивности.

В качестве окрашивающих добавок для получения таких оттенков стоматологического фарфора традиционно применяются оксиды Fe и Mn, а также, сравнительно с недавнего времени, оксиды и соли редкоземельных элементов — Ce, Tb, Pr, Nd, La, т. к. такие соединения, кроме окраски, способны придать керамическим материалам свойство люминесценции, присущее натуральным зубам [2].

В работе исследовалось влияние добавок различных соединений редкоземельных элементов — Tb и Ce, а также комплексной добавки, представляющей собой технический продукт в виде смеси оксидов редкоземельных металлов: Ce, La и Nd (РЗО), на цвет и свойства стеклокерамического материала для изготовления дентинового слоя металлокерамической зубной коронки. Основной кристаллической фазой стеклокерамики является лейцит.

Добавка РЗО вводилась в базовый стеклокерамический материал двумя способами. В первом случае предварительно взвешенные и измельченные компоненты для получения стеклокерамиче-

ского материала тщательно смешивали, добавляли РЗО в количестве 5 и 10 мас. % и плавил в печи в корундовых тиглях при температуре 1250 °С, с выдержкой 15 мин., после чего материал подвергался охлаждению в проточной воде, температура воды 15 °С, скорость охлаждения 100 град/с. Таким образом, добавка РЗО вводилась непосредственно в шихту для получения стеклокерамического материала. Во втором случае добавка РЗО в таком же количестве вводилась в стеклокерамический материал, предварительно сваренный при приведенных выше условиях, гранулированный и тонкоизмельченный. Затем полученный материал с добавкой РЗО снова спекался при температуре 1250 °С. Таким образом, во втором случае добавка РЗО вводилась во фритту стеклокерамического материала.

Для исследования влияния оксида Tb на цветовые характеристики материала он вводился в шихту стекла в форме карбоната  $Tb_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$  или ацетата  $Tb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ . Шихта, содержащая добавку в необходимом соотношении, была спрессована в виде образцов цилиндрической формы диаметром 5 мм и спекалась при температуре 1200 °С на воздухе без выдержки. Однако, таким способом (при добавлении в исходный материал  $Tb_2O_3$  до 1,5 мас. %, цвет оксида — белый) окрашенного материала получить не удалось. Было сделано предположение, что для появления окраски в стекле в процессе термообработки необходимо обеспечить дополнительное окисление ионов Tb.

Для этого исходные соединения  $Tb_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$  и  $Tb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  прокаливали при 900 °С с добавлением окислителя. После прокаливания добавки имели шоколадный оттенок.

Полученные окрашивающие добавки на основе оксида Tb (IV) и смеси оксидов РЗО в различном соотношении добавляли к базовому стеклу, формовали в виде цилиндров диаметром 5 мм, спекали при 1200 °С на воздухе. Для оценки цветности полученных композиций изображение поверхности образцов анализировалось с применением программы Adobe Photoshop CS4. Цвет образцов пред-

варительно определялся как наложение красного, синего, зеленого цветов, после чего с использованием координат цветности X, Y, Z и цветового треугольника рассчитывалась длина волны отраженного цвета образца [3]. Результаты эксперимента сведены в табл. 1 и 2.

**Таблица 1.** Распределение цветов в образцах исследуемых материалов

Состав образца	Цвет образца	Распределение цветов
Шихта + 5 % добавки РЗО	Желто-коричневый светлый	246 R 222 G 189 B
Шихта + 10 % добавки РЗО	Желто-коричневый насыщенный	244 R 201 G 169 B
Шихта + 2 % TbO <sub>2</sub> (в форме карбоната)	Белый	234 R 236 G 228 B
Шихта + 2 % TbO <sub>2</sub> (в форме ацетата)	Светло-серый	251 R 243 G 223 B
Фритта + 5 % добавки РЗО	Желто-коричневый светлый	248 R 231 G 203 B
Фритта + 10 % добавки РЗО	Желто-коричневый насыщенный	255 R 217 G 179 B
Шихта + 2 % TbO <sub>2</sub> (в форме карбоната) после повторного обжига при 920 °С, давление 0,05 МПа	Белый	240 R 234 G 219 B
Шихта + 2 % TbO <sub>2</sub> (в форме ацетата) после повторного обжига при 920 °С, давление 0,05 МПа	Светло-серый	236 R 233 G 222 B

Установлено, что при содержании в образцах смеси оксидов Се, La и Nd в количестве 5...10 %, цвет наиболее насыщенный и темный. Причем, яркость окраски напрямую связана со способом введения добавки – при использовании в качестве базового материала готовой фритты, цвет образцов менее насыщенный, чем при введении добавки в сырую шихту (табл. 1). Это объясняется тем, что при совместном сплавлении сырых компонентов из них образуются ярко окрашенные соединения Се(IV).

Добавка оксида Tb в форме карбоната и ацетата в чистом виде (без прочих соединений, увеличивающих интенсивность окраски) не может быть рекомендована для получения окрашенных стекло-керамических композиций, т. к. при ее использовании не удалось добиться цвета образцов, соответствующего стандартным шкалам естественных оттенков эмали. Небольшое проявление окраски дает повторный обжиг образцов при давлении 0,05 МПа и 920 °С с выдержкой в 1 мин, однако и в этом случае окраска неудовлетворительна. При введении добавки оксида Tb в форме ацетата цвет образцов после обжига более насыщен: образцы имеют легкий серый оттенок. При введении оксида Tb в форме карбоната образцы имеют серебристо-белый оттенок (табл. 1).

Установлено, что цвет исследуемых образцов на линии спектральных цветностей характеризуется, в основном, длиной волны 580...700 нм, что соответствует желто-оранжевой, оранжево-красной областям (табл. 2).

**Таблица 2.** Расчетные длины волн отраженного света образцов исследуемых материалов

Состав и способ получения образца	Длина волны, нм
Шихта + 5 % добавки РЗО	630
Фритта + 5 % добавки РЗО	620
Шихта + 10 % добавки РЗО	610
Фритта + 10 % добавки РЗО	605
Шихта + 2 % добавки TbO <sub>2</sub> (в форме карбоната)	500
Шихта + 2 % добавки TbO <sub>2</sub> (в форме карбоната) после повторного обжига при 920 °С, давление 0,05 МПа	700
Шихта + 2 % добавки TbO <sub>2</sub> (в форме ацетата)	580
Шихта + 2 % добавки TbO (в форме ацетата) после повторного обжига при 920 °С, давление 0,05 МПа	620

После определения влияния на цвет образцов вида и количества окрашивающей добавки, был проведен сравнительный анализ образцов исследуемых материалов с одинаковой добавкой в зависимости от состава основного сырья. Для этого исследовались два стекла, условно названные «эмаль» и «дентин» – близкого оксидного состава, но разного строения. «Дентин» имеет тонкокристаллическую структуру (основная кристаллическая фаза – лейцит), «эмаль» рентгеноаморфна и представляет собой прозрачное лейцитовое стекло. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

При введении в сырой дентин добавок TbO<sub>2</sub> и Се<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получили образцы розовой окраски (при использовании оксида Tb – светло-розовой, при использовании оксида Се – темно-розовой. При применении комплексной добавки TbO<sub>2</sub>+Се<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (содержание оксидов 50:50) был получен насыщенный и темный цвет с коричневым оттенком. В случае использования эмали добавка TbO<sub>2</sub> придает серую окраску, а Се<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – светло-бежевую. При комплексной добавке TbO<sub>2</sub>+Се<sub>2</sub>O<sub>3</sub> материал приобретает темно-коричневую окраску. Распределение цветов полученных образцов, а также способ введения добавки рассмотрены в табл. 3. Значения длин волн отраженного света полученных материалов, рассчитанные с помощью цветового треугольника, приведены в табл. 4.

Для проведения испытаний свойств окрашенных материалов из массы каждого состава изготавливалась серия образцов цилиндрической формы диаметром 5 мм, температура обжига образцов 920 °С, без выдержки, с медленным охлаждением. Все образцы имеют среднее значение линейной усадки в пределах 11,5...13,4 %, при допустимом значении не более 16 %. Образцы, содержащие в своем составе 5 % добавки РЗО менее пористые и более спеченные, нежели образцы с 10 % добавки РЗО. Это объясняется тем, что добавка, состоящая

из тугоплавких соединений, несколько повышает температуру спекания образцов и, как следствие, пористость образцов содержащих 10 % добавки, выше, чем у образцов с меньшим ее содержанием.

Рентгенографические исследования внешне стеклообразных материалов показывают, что материал без окрашивающих добавок является рентгеноаморфным, а при добавлении 10 % РЗО на рентгенограмме идентифицируются пики оксида церия — основной составляющей добавки (рисунок). Это говорит о том, что введенное количество РЗО является избыточным и не полностью растворяется в расплаве при варке стекла. Как показали дальнейшие исследования, данное явление стабилизирует окраску стеклокристаллического материала при последующих тепловых обработках. Рентгенограмма образцов получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения  $\text{CuK}_{\alpha}$ , шаг сканирования  $4^\circ/\text{мин}$ , время измерения интенсивности в точках сканирования 1 с, напряжение на трубке 35 кВ, сила тока 25 мА.

**Таблица 3.** Распределение цветов в образцах исследуемых материалов на основе дентина и эмали

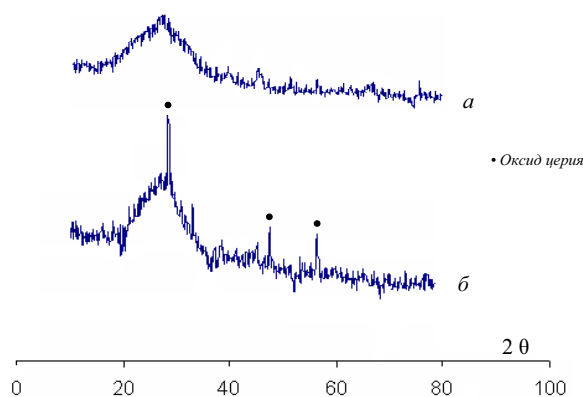
Состав образца	Цвет образца	Распределение цветов
Шихта дентина + 4 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната после предварительного окисления)	Светло-розовый	254 R 249 G 242 B
Шихта дентина + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата)	Темно-розовый	243 R 228 G 211 B
Шихта дентина + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата) + 4 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната после предварительного окисления)	Насыщенный красновато-коричневый	220 R 170 G 126 B
Шихта эмали + 4 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната после предварительного окисления)	Темно-серый	254 R 249 G 242 B
Шихта эмали + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата)	Светло-бежевый	238 R 219 G 205 B
Шихта эмали + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата) + 4 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната после предварительного окисления)	Темно-коричневый	180 R 150 G 119 B

Полученный материал подвергался анализу на ИК-Фурье-спектрофотометре Nicolet-5700 в инфракрасной области спектра ( $4000\ldots400\text{ см}^{-1}$ ) при стандартном разрешении  $4\text{ см}^{-1}$ . При анализе инфракрасных спектров поглощения образцов стеклокерамического материала на основе шихты дентина с содержанием 10 % добавки РЗО идентифицируются валентные колебания связей, характерных для алюмосиликатов калия: лейцита, ортоклаза ( $1760\text{ см}^{-1}$ ), ( $730\text{ см}^{-1}$  — тип связи Si-O-Al (Si), нефелина ( $1400\text{ см}^{-1}$ ), микроклина ( $1030\text{ см}^{-1}$ ) — тип связи Si(Al)-O-, валентные колебания, характерные для альбита ( $460\text{ см}^{-1}$ ) — тип связи O-Si-O-, деформационные колебания, а также РЗО ( $3310,5$ ;

$1368,4$ ;  $1111,0$ ;  $419,8\text{ см}^{-1}$ ). При использовании в качестве базового материала готовой фритты картина практически идентичная.

**Таблица 4.** Расчетные длины волн отраженного света для образцов на основе дентина и эмали

Состав и способ получения образца	Длина волны, нм
Шихта дентина + 2 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната)	700
Шихта дентина + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата)	620
Шихта дентина + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата) + 4 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната после предварительного окисления)	650
Шихта эмали + 4 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната после предварительного окисления)	620
Шихта эмаль + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата)	620
Шихта эмали + 4 % $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (в форме нитрата) + 4 % $\text{TbO}_2$ (в форме карбоната после предварительного окисления)	700



**Рисунок.** Рентгенограммы стеклокристаллического материала для изготовления дентинового слоя зубной коронки: а) без добавки и б) с добавкой РЗО в количестве 10 %

Таким образом, в результате проведенных исследований был получен стеклокерамический материал, который может быть использован в стоматологии для изготовления дентинового слоя многослойного покрытия зубной коронки. В качестве окрашенного стоматологического материала была использована добавка, представляющая собой смесь оксидов редкоземельных металлов  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ , а также добавки соединений Tb и Ce.

Полученные результаты подтвердили, что добавка  $\text{TbO}_2$  даёт цвет только в комплексе с  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $\text{TbO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3$ , с содержанием оксидов 50:50).

При исследовании цветовых характеристик в координатах цветности X, Y, Z [3] установлено, что длина волны исследуемых образцов на линии спектральных цветностей равна  $600\ldots650\text{ нм}$  (т. е. лежит в желто-оранжевой, оранжевокрасной областях), что является положительным результатом и позволяет в дальнейшем получить материал с окраской, идентичной международным стоматологическим цветовым шкалам.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что исследованный материал без окрашивающих добавок является рентгеноаморфным, а добавка РЗО в количестве 10 % не полностью растворяется в расплаве при варке стекла, что позволяет стабилизировать окраску стеклокристаллического материала при последующих тепловых обработках.

По результатам инфракрасной спектроскопии в результате анализа полос поглощения образца на основе дентина, определили наличие следующих соединений: ортоклаз, нефелин, микроклин, оксиды редкоземельных металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкая И.К. Основы эстетической стоматологии. — Минск: Современная школа, 2005. — 332 с.
2. Ковчур С.Г., Федорова В.А., Гайдук А.П. Использование редкоземельных элементов для производства цветного стекла. — Минск: Вышэйшая школа, 1982. — 118 с.
3. Попков В.А., Нестерова О.В., Решетняк В.Ю., Аверцева И.Н. Стоматологическое материаловедение. — М.: МЕДпресс-информ, 2006. — 320 с.

Поступила 02.03.2009 г.

УДК 536.46:544.452.2

### ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОРОШОК АЛЮМИНИЯ

Г.В. Сакович, В.А. Архипов, А.Б. Ворожцов, А.Г. Коротких\*

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

\*Томский политехнический университет

E-mail: akor@k21.phtd.tpu.ru

*Приведены результаты экспериментального исследования процессов термического разложения и воспламенения нового класса твердых ракетных топлив, содержащих ультрадисперсный порошок алюминия и двойной окислитель на основе перхлората и нитрата аммония. Проведен анализ продуктов сгорания исследуемых смесевых твердых ракетных топлив. Обнаружено, что частичная замена перхлората аммония на нитрат аммония снижает температуру термического разложения, содержание конденсированных частиц и хлорсодержащих компонентов в продуктах сгорания твердых ракетных топлив.*

#### Ключевые слова:

Смесевое твердое топливо, ультрадисперсный порошок алюминия, нитрат аммония, перхлорат аммония, воспламенение, горение, продукты сгорания.

#### Введение

Современные смесевые твердые ракетные топлива в качестве окислителя содержат перхлорат аммония (ПХА)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Продукты сгорания таких смесевых твердых топлив (СТТ) включают токсичные хлористые компоненты. В связи с интенсификацией космической деятельности в прошлом десятилетии (запуск коммерческих спутников для решения проблем коммуникации, навигации, телевидения, метеорологии, и т. д.), а также с ужесточением экологических требований, проблема снижения количества токсичных продуктов сгорания СТТ очень важна [1].

Одно из многообещающих направлений в решении этой проблемы является использование в качестве окислителя нитрата аммония (НА)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  путем частичной или полной заменой перхлората аммония [2, 3]. Смесевые твердые ракетные топлива, основанные на двойном окислителе (ПХА+НА) имеют более низкие баллистические характеристики по сравнению с СТТ, содержащи-

ми только ПХА. Отсутствие компонентов хлора в продуктах сгорания и низкая цена НА позволяют создать дешевые и экологически безопасные СТТ.

Основным требованием, предъявляемым к СТТ для маршевых ракетных двигателей твердого топлива (бустеров), является обеспечение высоких энергетических характеристик (удельного импульса тяги, то есть отношения развиваемой двигателем тяги к массовому секунднему расходу топлива). Поскольку величина тяги пропорциональна корню квадратному из температуры горения топлива, то для повышения энергетических характеристик СТТ в их состав вводят до 18 % порошка металлов (в основном, порошка алюминия), температура горения которого достаточно высокая по сравнению с другими горючими компонентами и достигает 3800 К [4].

В представленной статье приведены результаты экспериментальных исследований процессов термического разложения и воспламенения алюминизированных СТТ, содержащих двойной окислитель с различным содержанием ПХА и НА. Проведен